Über

einige Tellurderivate von Phenoläthern und Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ernst August Rust

aus Düsseldorf.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0096

Allgemeiner Teil.

F. Wöhler[1] war der erste, der im Jahre 1840, also 48 Jahre nach der Entdeckung des Tellurs durch Müller von Reichenstein und Klaprot, organische Tellurverbindungen herstellte. Durch Destillation einer konzentrierten Auflösung von äthylschwefelsaurem Baryt mit Tellurnatrium erhielt er Telluräthyl, ein gelbrotes Liquidum, dessen Siedepunkt bei 100° liegen sollte.

$$Na_2Te + (SO_2\overset{O}{\underset{O}{}}C_2H_5)_2Ba = SO_4Na_2 + SO_4Ba + Te(C_2H_5)_2.$$

Auf Wöhlers Veranlassung nahm Mallet[2] im Jahre 1851 die Untersuchungen über das Telluräthyl wieder auf und stellte fest, dass sich dasselbe wie ein organisches Radikal verhält, ein basisches Oxyd $((C_2H_5)_2TeO)$ und ein entsprechendes Chlorür $((C_2H_5)_2TeCl_2)$ bildet. Er zeigte, dass sich das Telluräthyl in Salpetersäure zu salpetersaurem Telluroxyd löst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren die Halogenderivate des Telluräthyls ausfallen. So erhielt er das Telluräthylchlorür und aus diesem mit feuchtem Silberoxyd das Telluräthyloxyd.

[1] Annalen der Chemie und Physik XXXV, 111.

[2] Ebenda LXXIX, 223.

Später suchte Wöhler selbst[1] durch Einwirkung von Ammoniak auf Telluräthyl ein Amin darzustellen in der Annahme, dass dieses Radikal, gleich dem Methyl, Äthyl u. s. w. in dem Ammoniak ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome werde vertreten können. In dieser Voraussetzung sah er sich zwar getäuscht, aber er fand, dass er mittels Ammoniak die Halogenverbindungen in Telluräthyl-Oxyhalogenverbindungen überführen konnte und das Telluräthyloxyd, gleich andern basischen Oxyden, die Eigenschaft hat, sich mit den analogen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zu schön krystallisierenden Körpern zu vereinigen, welche nach der Formel

$(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)TeCl_2$ oder $[(C_2H_5)_2Te]OCl_2$

zusammengesetzt sind.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhielt Wöhler das Sulfid $(C_2H_5)TeS$.

Wöhler und Dean[2] erhielten 1855 durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryt mit Tellurkalium, Tellurmethyl, welches wie das Telluräthyl, ein basisches Oxyd und die diesem korrespondierenden Halogenverbindungen lieferte[3]. Durch Einwirkung von Tellurkalium auf amylschwefelsauren Kalk stellten sie Telluramyl dar, jedoch gelang es ihnen nicht, dieses in reinem Zustande zu erhalten. In seinen Reaktionen verhält sich dasselbe wie das Telluräthyl und Tellurmethyl.

Versuche, das Cyanid durch Behandlung des Tellurmethyls mit wässriger Blausäure zu erhalten, blieben erfolglos.

Durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefeläthyl und Jodäthyl war es von Oefele[4] gelungen, das Triäthylsulfinjodid $(S(C_2H_5)_3J)$ darzustellen, somit eine Verbindung, in welcher der Schwefel vierwertig auftritt. Durch Be-

[1] Annalen der Ch. u. Ph. LXXXIV, 69.
[2] Ebenda LXXXXIII, 233.
[3] Ebenda LXXXXVII, 1.
[4] Annalen der Ch. u. Ph. CXXXII, 82.

handlung mit feuchtem Silberoxyd wurde daraus das Triäthylsulfinhydroxyd, eine starke Base, gewonnen.

Hierdurch angeregt, studierte Cahours[1] die Einwirkung von Jodmethyl auf Tellurmethyl. Er erhielt auf diese Weise eine Verbindung, welche er als Trimethyltellurjodid ansprach. $((CH_3)_3\,Te\,J)$.

Becker[2] untersuchte das Einwirkungsprodukt von Jodäthyl auf Telluräthyl und erhielt die analoge Verbindung. Dieses Triäthyltellurjodid wandelte er durch feuchtes Silberoxyd in die Hydroxylverbindung um, vermittelst welcher er mit Platinchlorid ein schön krystallisierendes Doppelsalz erhielt.

Versuche, einen dem Schwefelkohlenstoff entsprechenden Tellurkohlenstoff, ein Cyantellur und ein Stickstofftellur zu erhalten, schlugen fehl, obgleich sie mehrfach variiert wurden.

Heller[3] fand, dass Telluroxyd sich in der alkoholischen Lösung von Rhodizonsäure oder Krokonsäure auflöst und nach dem Verdunsten des Alkohols ein roter Rückstand von rhodizonsaurem oder krokonsaurem Tellur hinterbleibt.

Nach Bunsen[4] bildet sich Tellurkakodyl durch Destillation des Kakodyls mit Tellurnatrium.

A. Marquart[5] stellte Untersuchungen darüber an, ob sich das Tellur, ähnlich wie die Elemente der Kohlenstoffgruppe, mit vier einwertigen organischen Radikalen vereinigen lasse. Zu diesem Zwecke liess er Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid einwirken und erhielt das Triäthyltellurchlorid $Te(C_2H_5)_3\,Cl$.

Die Darstellung des Tellurtetraäthyls durch Einwirkung von überschüssigem Zinkäthyl auf reines Triäthyltellurchlorid gelang ihm ebenso wenig, wie diejenige des Tellurtetraphenyls. Letzteres suchte er durch Zusammenbringen von

[1] Compt. rend. LX, 620.
[2] Annalen CLXXX, 202.
[3] Berzelius, Jahrbuch XVIII, 524.
[4] Ebenda XX, 529.
[5] Berichte der Ch. G. XXI, 2042.

Tellurtetrachlorid in ätherischer Lösung mit der entsprechenden Menge Chlor- oder Brombenzol bei Gegenwart von Natrium zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Triäthyltellurchlorid erhielt er ein rötlich gelbes Öl, dessen Siedepunkt bei 140° C. lag und sich als Telluräthyl erwies. Der Siedepunkt des von ihm nach den Wöhler'schen Angaben dargestellten Telluräthyls lag zwischen 137 und 138°, während Wöhler und Heeren[1] ihn als bei 100° liegend angeben.

Ein Tellurphenyl $(C_6H_5)_2Te$ ist neuerdings von F. Krafft und R. E. Lyons[2] durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilberdiphenyl neben Tellurquecksilber erhalten worden:

$$C_6H_5)_2Hg + Te_2 = (C_6H_5)_2Te + TeHg.$$

Es verbindet sich leicht mit den Halogenen zu schön krystallisierenden Derivaten.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Michaelis studierte ich die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf einige Phenol- und Naptholäther, Phenol, Resorzin, Napthol und einige Ketone. Die hierdurch erhaltenen Körper bilden zum grössten Teile eine Reihe von charakteristischen, schön krystallisierenden organischen Tellurverbindungen und entsprechen ganz den Einwirkungsprodukten des Selentetrachlorids auf obige Körper. Während Tellurtetrachlorid und Phenol eine additionelle Verbindung gaben, traten bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Naphtol, Naphtoläther und Aceton Nebenreaktionen ein, so dass den analogen Einwirkungsprodukten des Selentetrachlorids auf die obigen Substanzen entsprechende tellurhaltige Körper nicht erhalten wurden.

Ich gestatte mir, in folgenden Ausführungen die Ergebnisse meiner Untersuchungen wiederzugeben.

[1] Jahrbuch der Chemie 1861, 565.

[2] Ber. d. Ch. G. **27**, 1768.

Experimenteller Teil.

Die ersten Nachrichten über das Tellurtetrachlorid rühren von Heinrich Rose[1] her. Er stellte Tellurtetrachlorid dar, indem er einen Strom von trocknem Chlorgas über erwärmtes metallisches Tellur leitete. Häufig benutzte er auch zur Bereitung dieses Chlorides das vom Altai stammende Tellursilber, von welchem er besonders reine Stücke nahm. Er erhielt auf diese Weise ein weisses krystallinisches Chlorid, welches überdestilliert werden konnte.

Obige Methode wurde von mir mit den von Michaelis angegebenen Modifikationen zur Darstellung von Tellurtetrachlorid befolgt.

Aus telluriger Säure gewinnt man nach A. Ditte[2] in folgender Weise Tellurtetrachlorid. Tellurige Säure nimmt Salzsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Beim Abkühlen auf -10^0 erhält man eine hellbraune Masse, deren Zusammensetzung der Formel TeO_2, $3HCl$ entspricht. Diese Masse vermag keine weitere Salzsäure aufzunehmen, giebt dagegen bei gelinder Wärme ein Molekül Salzsäure ab und verwandelt sich in TeO_2, $2HCl$. Bei dem stärkeren Erhitzen verliert letztere Verbindung Wasser und schmilzt gegen 110^0 zu einer braunen

[1] Poggendorff's Annalen XXI, 431.

[2] Compt. rend. LXXXIII, 336, 446.

Flüssigkeit. Bei 300° restiert unter abermaligem Austritt von Wasser ein schwarzer Rückstand, der aus Telluroxychlorid ($TeOCl_2$) besteht. Bei noch höherer Temperatur beginnt dasselbe zu sieden und zerfällt in Tellurtetrachlorid, welches überdestilliert, und zurückbleibende tellurige Säure $2\,TeOCl_2 = TeCl_4 + TeO_2$.

Der Siedepunkt des Tellurtetrachlorides wird verschieden angegeben. Nach Carnelly und Williams[1], siedet dasselbe bei 414°, während A. Michaelis[2] den Siedepunkt dieses Chlorids bei 380° liegend fand. Zur Darstellung des Tellurtetrachlorides wählte ich, wie schon angeführt die von A. Michaelis[3] angegebene Vorschrift.

Da ich hierbei die Beobachtung machte, dass die Aufnahme des Chlors seitens des pulverförmigen metallischen Tellur im Anfange nur langsam vor sich ging, folgte ich dem Vorschlage von Julius Thomsen[4] und fügte eine geringe Menge (0,1 g zu 20 g Tellur) Schwefel hinzu, um den Chlorierungsprozess schneller einzuleiten. Ich fand Thomsen's Angaben bestätigt, es zeigte sich nämlich, dass das metallische Tellur mit grosser Heftigkeit mit Hülfe von Schwefelchlorür chloriert wird. Ist die Vereinigung von Tellur mit Chlor durch Schwefel einmal eingeleitet, so findet die Chlorierung sehr schnell statt, das Chlor wird vollständig absorbiert, bis die Absorption fasst plötzlich aufhört. Zur Destillation des Tellurtetrachlorides empfiehlt nun A. Michaelis Kölbchen mit weitem Kondensationsrohr, wie man sie zur Destillation im indifferenten Gasstrom gebraucht. Von diesen Kölbchen passte das Kondensationsrohr des ersten in dasjenige des zweiten, so dass das Tellurtetrachlorid vom ersten im trocknen Chlorstrome in das zweite Kölbchen destilliert werden

[1] Chemisches Zentralbl. 1879, 593.
[2] Berichte d. D. Ch. G. XX, 1780.
[3] Ebenda XX, 1780.
[4] Thomsen, Thermochem. Untersuchungen B. II, 318.

konnte. Von diesem aus wurde es dann im Kohlensäurestrome in ein drittes ebensolches Kölbchen destilliert.

Ich liess nun drei Kölbchen mit weiten Kondensationsröhren anfertigen, von denen das erste das eingeschliffene Einleitungsrohr trug. Das Kondensationsrohr des ersten Kölbchens war ziemlich weit und passte in den geschliffenen Hals des zweiten und dasjenige des zweiten in den geschliffenen Hals des dritten. Die Chlorierung wurde im ersten Kölbchen bei schwacher Erwärmung vorgenommen, im trocknen Chlorstrome wurde dann das fertige Tellurtetrachlorid aus dem ersten in das zweite Kölbchen und im Kohlensäurestrome aus dem zweiten in das dritte Kölbchen destilliert.

Wegen der leichten Zerfliesslichkeit des Tetrachlorides ist dieses Verfahren sehr zweckmässig.

Das Tellur geht bei der Chlorierung zuerst in das Dichlorid über, das geschmolzen dunkelbraun ist und einen dunkelroten Dampf giebt, dann unter beträchtlicher Volumvergrösserung in das Tetrachlorid. Im geschmolzenen Zustande sieht dieses bernsteingelb aus und besitzt einen ebensolchen Dampf, nach dem Erstarren bildet es eine, durch anhaftendes Chlor gelb gefärbte krystallinische Masse.

Das wie angegeben durch Destillation im Kohlensäurestrom gereinigte Tellurtetrachlorid bildet eine farblose, krystallinische, stark hygroskopische Masse. Es ist leicht löslich in wasserfreiem Äther, Benzol, Chloroform; mit Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln zersetzt es sich. Es stellt eine exothermische Verbindung dar; metallisches Tellur und gasförmiges Chlor verbinden sich nämlich zu Tellurtetrachlorid, unter einer Wärmeentwicklung von 77377 c. Die von A. Michaelis[1] ausgeführten Dampfdichtebestimmungen haben ergeben, dass der Dampf des Tellurtetrachlorides selbst weit über den Siedepunkt der Verbindung

[1] Berichte d. D. Ch. G. XX, 1780.

erhitzt, die der Formel $TeCl_4$ entsprechende Dichte besitzt, während Selentetrachlorid nach Clausnitzer nicht die richtige Dampfdichte 7,63, sondern bei 218° die viel zu kleine 3,922 zeigt. Es zerfällt daher Selentetrachlorid im Dampfzustande in Einfach-Chlorselen und freies Chlor:

$$2\,SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$

Aus der ätherischen Lösung des Tellurtetrachlorides erhielt ich lange gelbe Krystalle, welche aus einer Verbindung des Tetrachlorides mit Äther bestanden. Die Untersuchung dieser stark hygroskopischen Krystalle, welche vorsichtig von dem anhängenden Äther befreit waren, ergab, dass Tellurtetrachlorid mit einem Moleküle Äther krystallisiert.

Analyse:

0,1895 g Substanz gaben 0,3239 g Chlorsilber, entsprechend 0,0792 g Chlor oder 41,80 % Chlor, während die Berechnung unter Zugrundelegung der Formel

$$TeCl_4 + (C_2H_5)_2O$$

41,05 % Chlor ergiebt.

I.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenoläther.

A. Michaelis und Loth[1] haben durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenoläther Thioverbindungen erhalten, welche sich zu Thionyl- und Sulfoverbindungen oxydieren lassen.

Kunckell[2] fand, dass bei der Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenoläther eine ähnliche Reaktion eintritt. Hierbei entstehen jedoch neben Selenoverbindungen auch Dichlorderivate. Die Selenoverbindungen sind nicht direkt oxydierbar, können jedoch durch Halogen in die Dihalogenselenoverbindungen umgewandelt werden.

[1] Berichte d. D. Ch. G. XXVII, 2540.

[2] Dissertation, Rostock 1895.

Lässt man Tellurtetrachlorid auf Phenoläther einwirken, so erhält man Dichlorderivate.

Während Loth sich bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenoläther des Aluminiumchlorids bedienen musste, wirkt Selenylchlorid und auch Tellurtetrachlorid ohne katalytisches Medium ein, beim Selenylchlorid war bisweilen sogar ein Vermindern der Reaktion nötig.

A. Tellurtetrachlorid und Anisol.

In ein Erlenmeyer-Kölbchen giebt man zwei Moleküle Anisol und ein Molekül Tellurtetrachlorid. Beim Umschütteln des Inhalts löst sich das Tellurtetrachlorid in dem Anisol unter Entwicklung von Wärme und Salzsäure auf, eventuell unterstützt man die Auflösung durch schwaches Erwärmen. Nach der Beendigung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade, um die Salzsäure zu vertreiben. Lässt man nun den Kolbeninhalt abkühlen, so erstarrt er zu einem gelben Krystallbrei, der auf Thonplatten gestrichen und im evakuierten Exsikkator über festem Natriumhydroxyd getrocknet wird. Die durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther gewonnenen kleinen Krystalle geben ein lockeres hochgelbes Pulver.

Analysen:

0,216 g Substanz lieferten 0,1497 g Chlorsilber, entsprechend 0,03665 g oder 16,97 % Chlor.

0,1342 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1977 g Kohlensäure und 0,0383 g Wasser, entsprechend 40,18 % Kohlenstoff und 3,47 % Wasserstoff.

Da die Krystallisation aus der ätherischen Lösung mit erheblichen Verlusten verbunden ist, so wurde aus dem rohen Dichlortelluroanisol zunächst das Dihydroxyl und aus diesem dann wieder das Dichlorid dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des rohen Einwirkungsproduktes in verdünnter Natronlauge gelöst. Die filtrierte Lösuug wird mit schwach überschüssiger Essig-

säure versetzt, wodurch die Hydroxylverbindung als weisse lockere Masse ausfällt. Das zuerst mit Wasser und darauf mit Alkohol und Äther ausgewaschene Dihydroxyltelluroanisol wird entweder in reiner Salzsäure gelöst oder es wird reines Salzsäuregas darüber geleitet. In beiden Fällen erhält man die Dichlorverbindung, welche nach sorgfältigem Trocknen im Exsikkator der Analyse unterworfen wurden.

Analyse:

0,2400 g der auf diesem Wege erhaltenen Substanz lieferten 0,16685 Chlorsilber, entsprechend 0,04085 g oder 17,02 % Chlor.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,1206 Substanz 0,1792 g Kohlensäure und 0,0346 g Wasser, entsprechend 40,53 % Kohlenstoff und 3,49 % Wasserstoff. Die Tellurbestimmung wurde im wesentlichen nach den Angaben Heinrich Rose's[1] ausgeführt. Besondere Vorsicht ist sowohl bei der Fällung als auch beim Trocknen des Tellur-Niederschlages geboten. Das Trocknen wird am besten auf einem Wasserbade ausgeführt. Ein zu langsames Trocknen erleichtert ebenfalls die Oxydation.

0,2614 g Substanz lieferten bei der Fällung mit wässriger schwefliger Säure 0,0797 g metallisches Tellur, entsprechend 30,49 % Tellur.

Bequemer ist die Fällung des Tellurs unter denselben Bedingungen mit hydroschwefliger Säure.

Bei der Fällung mit hydroschwefliger Säure gaben 0,2850 g Substanz 0,0873 g Tellur, entsprechend 30,63 % Tellur.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% Te	30,99,	30,49,	30,69,
% Cl	17,19,	16,97,	17,02,
% C	40,68,	40,18,	40,53,
% H	3,39.	3,47.	3,49.

[1] H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie.

Ich erhielt also ein Dichlortelluroanisol, eine Verbindung von folgender Konstitution

$$Te\begin{matrix}Cl\\Cl\\(C_6H_4.O.CH_3)_2,\end{matrix}$$

in welcher das Tellur seine Vierwertigkeit beibehalten hat.

Dichlortelluroanisol bildet kleine gelbe Krystallnadeln, welche bei 190 ° schmelzen. Es löst sich in wasserfreiem Äther, Chloroform, Benzol. Mit Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln tritt eine Zersetzung ein, indem sich weisse Flocken abscheiden und an die Stelle der beiden Chloratome zwei Hydroxylgruppen treten.

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4.O.CH_3)_2\end{matrix} + 2\,H_2O = Te\begin{matrix}(OH)_2\\(C_6H_4.O.CH_3)_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Platinchlorid-Doppelsalz.

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4.O.CH_3)_2\end{matrix} > PtCl_4.$$

Dieses Doppelsalz erhält man durch Auflösen von Dichlortelluroanisol oder Dihydroxyltelluranisol in überschüssiger Platinchloridlösung unter Zusatz von Salzsäure. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade und Stehen im evakuierten Exsikkator entstehen braune Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Man erhält auf diese Weise gelbe bis gelbbraune Nadeln, welche zur Platinbestimmung im Achatmörser in ein feines Pulver verwandelt und zwei Tage im Exsikkator getrocknet wurden.

Analyse:

I. 0,2380 g Substanz gaben 0,0625 g Platin, entsprechend 26,08 % Platin.

II. 0,4234 g Substanz gaben 0,1108 g oder 26,14 % Platin, während die Berechnung unter Zugrundelegung der Formel

$$Te<^{Cl_2}_{(C_6H_4.O.CH_3)_2}>PtCl_4$$

25,90 % Platin ergiebt.

Dieses Platindoppelsalz bildet gelbbraune Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen.

Dihydroxyltelluroanisol.

Löst man Dichlortelluroanisol in verdünnter Natronlauge und versetzt die filtrierte Lösung mit Essigsäure in geringem Überschuss, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet wird. Er bildet dann ein rein weisses Pulver, welches in Alkalien sowohl wie in Säuren löslich ist.

Analyse:

0,1640 g Substanz lieferten 0,2668 g Kohlensäure und 0,0622 Wasser, entsprechend 44,37 % Kohlenstoff und 4,37 % Wasserstoff.

0,2122 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,3459 g Kohlensäure und 0,0827 g Wasser, entsprechend 44,46 % Kohlenstoff und 4,33 % Wasserstoff.

Bei der Tellurbestimmung gaben 0,2825 g Substanz, mit hydroschwefliger Säure gefällt, 0,0948 g oder in Prozenten 33,55 Tellur und 0,3176 g Substanz 0,1067 g Tellur, welches in Prozenten 33,60 Tellur entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% Te	33,77,	33,55,	33,60,
% C	44,68,	44,37,	44,46,
% H	4,25.	4,37.	4,33.

Dihydroxyltelluroanisol bildet ein rein weisses, geruchloses amorphes Pulver, welches sich in Alkalien und in Säuren löst. Mit Salzsäure verbindet es sich wieder zu Dichlortelluroanisol, welches man durch Verdunsten der salzsauren Lösung erhalten kann. Es verhält sich demnach wie eine Säure und Base zugleich. Es lag der Gedanke

nahe, dass es gelingen würde, aus der Hydroxylverbindung durch Abspaltung von Wasser das Oxyd selbst darzustellen. Durch längeres Erhitzen auf 100° verlor die Dihydroxylverbindung zwar Wasser, aber nicht genau im entsprechenden Verhältnisse. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung der Substanz ein. 0,1737 g Substanz verloren beim dreistündigen Erhitzen bis 115° 0,004 g, bis 125° 0,0069 g Wasser, also zusammen 0,0109 g Wasser. Der Gesammtverlust entspricht also 6,29 %, anstatt des berechneten von 5,22 %. Die Substanz war hierbei missfarbig geworden und löste sich nur teilweise in Salzsäure.

Dibromtelluroanisol.

$$Te<^{Br_2}_{(C_6H_4.O.CH_3)_2}.$$

Diese Verbindung kann durch Auflösen von Dihydroxyltelluroanisol in warmer Bromwasserstoffsäure oder durch Umsetzung des Chlorids mit Bromkalium oder durch Überleiten von gasförmigem Bromwasserstoff über die Hydroxylverbindung gewonnen werden.

Durch Auflösen von Dihydroxyltelluroanisol in reiner Bromwasserstoffsäure erhält man beim Abkühlen eine braune Masse, welche auf Thonplatten getrocknet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol werden kleine hochgelbe Krystalle gewonnen.

Analyse:

I. 0,2408 g Substanz gaben 0,1801 g Bromsilber, entsprechend 0,07663 g oder 31,82 % Brom.

II. 0,1745 g Substanz gaben 0,13098 g Bromsilber, entsprechend 0,05573 g oder 31,94 % Brom.

III. 0,1845 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2252 g Kohlensäure und 0,0483 g Wasser, entsprechend 33,29 % Kohlenstoff und 2,91 % Wasserstoff.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% C	33,46,	33,29,	
% H	2,78,	2,90,	
% Br	31,87.	31,82.	31,94.

Dibromtelluroanisol bildet gelbe Krystallnadeln, welche bei 183,5° schmelzen. Es ist leicht löslich in Äther, absolutem Alkohol, Benzol, Petroläther. Mit Wasser zersetzt es sich, indem es wieder Dihydroxyltelluroanisol bildet.

Dijodtelluroanisol.

$$Te{<}^{J_2}_{(C_6H_4.O.CH_3)_2}.$$

Dijodtelluroanisol wird aus Dihydroxyltelluroanisol und farbloser Jodwasserstoffsäure oder durch Umsetzung des Chlorides mit Jodkalium in alkoholischer Lösung dargestellt. Durch Auflösen der Hydroxylverbindung in warmer Jodwasserstoffsäure erhält man eine braune Masse, welche auf Thonplatten getrocknet wird. Etwa überschüssiges Jod wird durch Extraktion mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff entfernt. Aus der ätherischen Lösung werden wohlausgebildete rotbraune Krystalle gewonnen. Die Krystallisation geht sehr langsam vor sich. Es gelang erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator Krystalle zu erhalten. Bei der Jodbestimmung fand ich 42,90% und 42,72% Jod, während die Berechnung 42,62% Jod ergiebt.

I. 0,2191 g Substanz gaben 0,1745 g Jodsilber, entsprechend 0,094 g oder 42,90% Jod.

II. 0,1807 g Substanz gaben 0,1430 g Jodsilber, entsprechend 0,0772 g oder 42,72% Jod.

Zu weiteren Analysen reichte die Menge der gewonnenen Krystalle nicht aus.

Dijodtelluroanisol bildet rotbraune glänzende Blättchen, welche bei 170° schmelzen. Es ist leicht löslich in wasser-

freiem Äther, absolutem Alkohol und schwieriger in Benzol. Mit Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln setzt sich Dijodtelluroanisol zu der Dihydroxylverbindung um.

Telluroanisoldinitrat.

$$Te\begin{matrix}(NO_3)_2\\(C_6H_4.O.CH_3)_2.\end{matrix}$$

Löst man Dihydroxyltelluroanisol in warmer verdünnter Salpetersäure und überlässt die Lösung im evakuierten Exsikkator der langsamen Krystallisation, so erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden dieselben farblos erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab, dass an die Stelle der beiden Hydroxylgruppen zwei NO_3-Gruppen getreten sind und die Verbindung somit folgende Zusammsetzung hat

$$Te\begin{matrix}(NO_3)_2\\(C_6H_4.O.CH_3)_2.\end{matrix}$$

Analyse:

0,1968 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat im Kohlensäurestrom bei 14° und 765,5 mm Barometerstand 6,6 ccm Stickstoff, entsprechend 6,01% Stickstoff, während die Berechnung 6,24% ergiebt.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	6,01.	6,24.

Telluroanisoldinitrat bildet farblose derbe Krystalle, welche bei 127—128° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

B. Tellurtetrachlorid und Phenetol.

Tellurtetrachlorid wirkt auf Phenetol in ganz ähnlicher Weise wie auf Anisol. Es entsteht auch hier bei der Einwirkung von einem Molekül Tellurtetrachlorid auf zwei Moleküle Phenetol die Dichlorverbindung.

Dichlortellurophenetol.

$$Te<^{Cl_2}_{(C_6H_4.O.C_2H_5)_2}.$$

Da bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenetol, wie beim Anisol, in ätherischer Lösung leicht Nebenreaktionen eintreten, ist es auch hier vorzuziehen, die beiden Körper direkt aufeinander einwirken zu lassen.

In ein Erlenmeyer-Kölbchen werden daher zwei Moleküle Phenetol mit einem Molekül Tellurtetrachlorid versetzt. Die anfangs farblose Lösung wird bald gelb und nach dem vollständigen Lösen des Chlorides, welches man eventuell durch schwaches Erwärmen beschleunigt, dunkelgelb. Schon in der Kälte tritt unter Erwärmung Salzsäure-Entwickelung ein. Auf dem Wasserbade wird dann solange unter Umrühren oder Umschütteln erwärmt, bis die grösste Menge der Salzsäure vertrieben ist.

Der Rückstand besteht aus einem gelben krystallinischen Pulver, welches, auf Thonplatten gestrichen, im evakuierten Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet wird. Das so gewonnene Dichlortellurophenetol wird behufs Reinigung in Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es fällt ein weisser Niederschlag aus, der mit Hülfe der Saugpumpe zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen wird. Zur Rückbildung dieses Dihydroxyltellurophenetols in das Dichlorid, leitete ich Salzsäuregas über dasselbe und zwar so, dass die Unterlage das sich hierbei bildende Wasser aufnehmen konnte. Durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther wird die Verbindung rein als gelbes krystallinisches Pulver oder in kleinen gelben Krystallen erhalten.

Analysen:

I. 0,1620 g Substanz gaben 0,1043 g Chlorsilber oder 0,0258 g oder 15,92 % Chlor.

II. 0,2083 g Substanz gaben 0,1337 g Chlorsilber, entsprechend 0,0331 g oder 15,89 % Chlor.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,2655 g Substanz 0,4224 g Kohlensäure und 0,0996 g Wasser, entsprechend 43,39 % Kohlenstoff und 4,17 % Wasserstoff.

Die Tellurbestimmung wurde nachdem die organische Substanz durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zerstört unter Anwendung von hydroschwefliger Säure ausgeführt.

I. 0,3415 g Substanz gaben 0,0987 g Tellur, entsprechend 28,90 % Tellur.

II. 0,2832 g Substanz gaben 0,0815 g Tellur, entsprechend 28,77 % Tellur.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% C	43,54,	43,39,	—
% H	4,08,	4,17,	—
% Cl	16,10,	15,92,	15,89,
% Te	29,02.	28,90.	28,77.

Dichlortellurophenetol bildet gelbe Krystallnadeln, welche bei 185° schmelzen. Zu den Lösungsmitteln verhält es sich wie die analoge Verbindung des Anisols. Es ist löslich in wasserfreiem Äther, Chloroform, Benzol, mit wasserhaltigen Lösungsmitteln setzt es sich zu Dihydroxyltellurophenetol und Salzsäure um. Von Alkalien und Säuren wird es ohne Rückstand aufgenommen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Te < \begin{matrix} Cl_2 \\ (C_6H_4 . O . C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Platinchlorid-Doppelsalz.

Die Darstellung dieses Salzes wurde auf verschiedene Weise versucht.

Es wurde zunächst Dihydroxyltellurophenetol mit Hülfe von Salzsäure in Platinchloridlösung gelöst, ferner die Dichlorverbindung mit überschüssiger Platinchlorid-

lösung versetzt, dann zu absolutem Alkohol in dem Dihydroxyltellurophenetol suspendiert war gasförmige Salzsäure geleitet und der klaren Lösung nun festes Platinchlorid zugefügt. Beim Verdunsten dieser Lösungen resultierte in allen Fällen eine krystallinische Masse, welche getrocknet und umkrystallisiert wurde. Die Platinbestimmung ergab jedoch zu hohen Platingehalt.

Später erhielt ich aus einer bei Seite gestellten, nach der zweiten oben angegebenen Methode erhaltenen Lösung schöne dem Platinsalz der Anisolverbindung ähnliche Krystalle, welche aber zur Platinbestimmung nicht ausreichten. Es zeigte sich, dass dieses Doppelsalz unbeständiger war, als dasjenige des Dichlortelluroanisols.

Dihydroxyltellurophenetol.

$$Te\!<\!\begin{matrix}(OH)_2\\(C_6H_4.O.C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindung wird durch Zersetzung des Dichlortellurophenetols mit Natronlauge oder feuchtem Silberoxyd erhalten. In beiden Fällen wird der erhaltene Niederschlag in überschüssiger Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Essigsäure in schwachem Überschuss versetzt. Es fällt ein weisses voluminöses Pulver aus, welches der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wird.

I. Mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,2255 g Substanz 0,3852 g Kohlensäure und 0,1020 g Wasser, entsprechend 47,41 % Kohlenstoff und 5,02 % Wasserstoff.

II. 0,1839 g Substanz lieferten 0,3187 g Kohlensäure und 0,0856 g Wasser, entsprechend 47,31 % Kohlenstoff und 5,17 % Wasserstoff.

Die Fällung des Tellurs wurde mit hydroschwefliger Säure ausgeführt.

I. 0,274 g Substanz gaben 0,0857 g Tellur, entsprechend 31,27 % Tellur.

II. 0,3172 g Substanz lieferten 0,0996 g Tellur, entsprechend 31,40 % Tellur.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% C	47,52,	47,41,	47,31,
% H	4,95,	5,02,	5,17,
% Te	31,51.	31,27.	31,40.

Dihydroxyltellurophenetol bildet ein amorphes weisses Pulver, welches sich in Säuren und Alkalien löst. Bei der Schmelzpunktbestimmung bräunt sich das Präparat, und lässt keinen Schmelzpunkt erkennen.

Dibromtellurophenetol.

$$Te<^{Br_2}_{(C_6H_4 . O . CH_3)_2}.$$

Diese Verbindung wird wie die analoge Verbindung des Anisols durch Lösen der Dihydroxylverbindung in Bromwasserstoffsäure, Überleiten von Bromwasserstoff über das Dihydroxyl oder durch Umsetzung des Dichlortellurophenetols mit der berechneten Menge Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten. Durch Lösen von Dihydroxyltellurophenetol in farbloser Bromwasserstoffsäure erhält man eine braune Masse, welche auf Thonplatten getrocknet wird. Durch Krystallisation aus wasserfreiem Äther gewinnt man es in rein gelben Krystallen.

Analysen:

0,2002 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2654 g Kohlensäure und 0,0625 g Wasser, entsprechend 36,10 % Kohlenstoff und 3,46 % Wasserstoff.

I. 0,2364 g Substanz gaben 0,1197 g Bromsilber, entsprechend 30,22 % Brom.

II. 0,2002 g Substanz lieferten 0,1015 g Bromsilber, entsprechend 30,27 % Brom.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
% C	36,29,	36,10,	—
% H	3,4,	3,46,	—
% Br	30,24.	30,22.	30,27.

Dibromtellurophenetol bildet gelbe Krystalle, welche bei 183° schmelzen. Es ist löslich in Äther, absolutem Alkohol, Chloroform.

Dijodtellurophenetol.

Löst man Dihydroxyltellurophenetol in Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich bald eine braunrote Masse aus, die scharf getrocknet wurde und die teilweise in wasserfreiem Äther löslich war.

Es gelang jedoch, auch nach wochenlangem Stehen, nicht Krystalle von Dijodtellurophenetol zu gewinnen.

Tellurophenetoldinitrat.

$$Te<\begin{matrix}(NO_3)_2\\(C_6H_4 . O . CH_3)_2.\end{matrix}$$

Dihydroxyltellurophenetol wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung im evakuierten Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd der Krystallisation überlassen. Die nur sehr allmählich abgeschiedenen Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Analyse:

0,1642 g Substanz lieferten bei 762,5 mm Barometerstand und 14° 7,6 ccm Stickstoff, entsprechend 5,54 % Stickstoff, während die Berechnung 5,66 % Stickstoff ergiebt.

Berechnet:	Gefunden:
5,66 % N.	5,54 %.

Tellurophenetoldinitrat bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 120° schmelzen. Sie haben Neigung,

an der Luft gelb zu werden, was vielleicht auf die Bildung eines basischen Nitrats zurückzuführen ist. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sich die Dihydroxyltelluroverbindungen des Anisols und Phenetols wie eine Base und eine Säure verhalten, und dass die Halogenderivate Salze dieser Basen darstellen.

Der Schmelzpunkt der Dihalogentelluroanisole oder Phenetole sinkt mit dem zunehmenden Atomgewicht des Halogens. Ein ähnliches Verhalten konstatierte Marquardt bei den Tellurtriäthylhalogenen.

Er fand, dass der Schmelzpunkt von Tellurtriäthylchlorid bei 174 °, von Tellurtriäthylbromid bei 162 °, und von Tellurtriäthyljodid bei 92 ° liegt.

II.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Naphtoläther.

Loth giebt an, dass Thionylchlorid auf die Naphtoläther, abweichend von dem Verhalten der Phenoläther, ohne Zusatz von Aluminiumchlorid einwirkt.

Kunckell zeigte, dass Selenylchlorid auf die Naphtoläther ebenso intensiv einwirkt, wie auf die Phenoläther. Bei dieser Einwirkung entstanden jedoch nur Selenoverbindungen, also Verbindungen des zweiwertigen Selens, während bei der Reaktion von Selenylchlorid auf Phenoläther neben Selenoverbindungen auch Dichlorderivate entstanden.

Zur Darstellung der Naphtoläther folgte ich der von Städel[1] gegebenen Vorschrift, nach welcher man Jodalkyle auf α- oder β-Naphtolkalium einwirken lässt.

Zu zwei Molekülen der so gewonnenen Naphtoläther, welche in wasserfreiem Äther gelöst waren, wurde ein

[1] Annalen CCXVII, 42 u. 43.

Molekül Tellurtetrachlorid gegeben. Es trat zunächst keine Reaktion, nach ungefähr einer halben Stunde eine Grünfärbung der Lösung ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde Salzsäure entwickelt, es resultierte jedoch in allen Fällen eine schmutzig-grüne Masse, aus welcher keine krystallinische Verbindung zu isolieren war. Auch durch Änderung der Einwirkungsbedingungen und der Lösungsmittel gelang es nicht, ein einheitliches Einwirkungsprodukt zu erhalten.

III.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenol und Naphtol.

Nachdem durch die vorgehenden Untersuchungen die Art und Weise der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenol- und Naphtoläther festgestellt war, studierte ich die Einwirkung dieses Chlorides auf die Muttersubstanz obiger Äther, das Phenol und Naphtol.

Kraft und Tessinari[1] haben die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol studiert und erhielten dadurch Thioverbindungen, indem Thionylchlorid hierbei in Schwefeldioxyd, Chlor und Schwefeldichlorid zerfällt und letzteres mit den Phenolen Thioverbindungen erzeugt.

$$2\,SO\,Cl_2 = SO_2 + Cl_2 + SCl_2;$$

$$SCl_2 + 2\,C_6H_5.OH = S(C_6H_4OH)_2 + 2\,HCl.$$

Kunckell erhielt aus Selenylchlorid und Phenol die analoge Verbindung des Selens ($Se(C_6H_4.OH)_2$) das Selenoxybenzol.

[1] Vergl. Voswinkel, Ph. Z. 1895, Nr. 29.

Wie nun die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, erhielt ich durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenol eine additionelle Verbindung von Tellurtetrachlorid und Phenol, während bei der Einwirkung auf die Naphtole ähnliche negative Resultate wie bei den Naphtoläthern erzielt wurden. Auf Resorzin wirkt Tellurtetrachlorid ein wie auf die Phenoläther.

A. Tellurtetrachlorid und Phenol.

Ein Molekül Tellurtetrachlorid wird in wasserfreiem Äther gelöst und zu diesem zwei Moleküle Phenol, welche vorher destilliert und ebenfalls in wasserfreiem Äther gelöst waren, zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort gelb, eine Entwicklung von Salzsäure tritt jedoch nicht ein. Man unterstützt nun die Einwirkung durch Erwärmen am Rückflusskühler. Nach dem Absaugen des Äthers erhält man eine gelbe krystallinische Masse, welche unlöslich in Benzol, Petroläther u. s. w. ist, von Wasser, Alkohol u. s. w. aber zersetzt wird. In alkalischen Laugen löst sie sich ohne Rückstand auf. Bei der Schmelzpunktbestimmung tritt bei 182—183° eine Bräunung in der Masse ein, ohne dass dieselbe schmilzt.

Analysen:

I. 0,1271 g Substanz gaben 0,1610 g Chlorsilber oder 0,03982 g Chlor, entsprechend 31,32 % Chlor.

II. 0,1382 g Substanz gaben 0,1753 g Chlorsilber oder 0,0429 g Chlor, entsprechend 31,05 % Chlor.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,1893 Substanz 0,2185 g Kohlensäure und 0,0483 g Wasser, welches 31,47 % Kohlenstoff und 2,83 % Wasserstoff entspricht.

Dieses Resultat stimmt weder mit der Formel des Telluroxybenzols noch mit derjenigen des Dichlortellurophenols überein, vielmehr liegt ein Additions- und kein Substitutionsprodukt vor, indem sich zwei Moleküle Phenol an ein Molekül Tellurtetrachlorid anlagern.

$$Te\,Cl_4 + 2\,C_6H_5 . OH = Te\,Cl_4\,2(C_6H_5 . OH).$$

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl %	31,01,	31,32,	31,05.
C %	31,48,	31,47,	—
H %	2,62.	2,83.	—

Eine Probe des so erhaltenen Additionsproduktes wurde am Rückflusskühler mit wasserfreiem Äther auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rückstand, der etwas missfarbig geworden war, wurde nach dem Trocknen einer Chlorbestimmung unterworfen.

0,1730 g Substanz gaben 0,2128 g Chlorsilber, entsprechend 0,05264 g Chlor oder 30,45 % Chlor.

Es tritt also durch die Wärme nur eine geringe Zersetzung des gebildeten Additionsproduktes ein.

Ein weiteres Erhitzen bewirkt allerdings eine Entwicklung von Salzsäure, aber auch gleichzeitig die Reduktion des Tellurtetrachlorids zu metallischem Tellur.

Versuche, im geschlossenen Rohre durch 12 oder 24-stündiges Erhitzen im Wasserbade eine Substitution zweier Chloratome im Tellurtetrachlorid durch Phenolreste zu veranlassen, blieben erfolglos. Es wurde hierzu sowohl das Additionsprodukt, als auch Tellurtetrachlorid und Phenol in berechneten Mengen genommen.

Nach diesen Untersuchungen erhält man demnach durch die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenol ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $TeCl_4 2(C_6H_5.OH)$. Tellurtetrachlorid giebt also mit Äther und mit Phenol additionelle krystallinische Verbindungen. Während diejenige mit Äther stark hygroskopisch ist, ist die mit Phenol ziemlich beständig. Sie bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

B. Tellurtetrachlorid und Resorcin.

In ätherischer Lösung werden zwei Moleküle Resorcin und ein Molekül Tellurtetrachlorid zusammengebracht.

In der Kälte tritt wohl eine Gelbfärbung, aber keine wahrnehmbare Reaktion ein. Dieselbe wird daher durch Wärmezufuhr eingeleitet, wobei häufig eine Bräunung oder Grünfärbung der Lösung eintritt. Nach dem Verdunsten des Äthers im evakuierten Exsikkator bleiben kleine gelbe Krystalle oder es bleibt ein gelbes krystallinisches Pulver zurück. Da die Dauer des Erhitzens am Rückflusskühler auf die Farbe des Präparates von Einfluss ist, wurde von mir zunächst das getrocknete Rohprodukt einer Untersuchung unterzogen.

Analysen:

0,1525 g Substanz lieferten 0,1005 g Chlorsilber, entsprechend 0,0248 g Chlor oder 16,30 %.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,1433 g Substanz 0,1755 g Kohlensäure und 0,0482 g Wasser, entsprechend 33,40 % Kohlenstoff und 3,73 % Wasserstoff. Nach diesen Bestimmungen lag ein Dichlortullorresorcin vor. Unter Zugrundelegung folgender Formel

$$Te<^{Cl_2}_{(C_6H_3(OH)_2)_2}$$

ergiebt die Berechnung nämlich 16,86 % Clor, 34,61 % Kohlenstoff und 2,4 % Wasserstoff.

Eine Lösung von zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Äther, welche $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, gab einen rein gelben krystallinischen Rückstand, der wiederholt mit Äther ausgekocht und schliesslich im evakuierten Exsikkator getrocknet wurde.

Analysen:

0,2738 g Substanz gaben 0,1884 g Chlorsilber, entsprechend 0,0461 g oder 16,84 % Chlor.

0,2660 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,3325 g Kohlensäure und 0,0755 g Wasser, entsprechend 34,09 % Kohlenstoff und 3,11 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% C 34,61,	33,40,	34,09,
% H 2,4,	3,73,	3,11,
% Cl 16,86.	16,30,	16,84.

Das so gewonnene Dichlortelluroresorcin bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei 188—189° schmelzen. Es ist unlöslich in Äther, Benzol, löslich in alkalischen Laugen. Durch Wasser wird das Chlor durch Hydroxylgruppen ersetzt.

Zur Darstellung der Hydroxylverbindung wird die Lösung von Dichlortelluroresorzin in verdünnter Natronlauge mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Absetzen des voluminösen Niederschlages wäscht man ihn mit Wasser, Alkohol und dann mit Äther aus.

Analyse:

0,2235 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2847 g Kohlensäure und 0,06498 g Wasser, entsprechend 37,82 % Kohlenstoff und 3,23 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% C 37,94,	37,82,
% H 3,17.	3,23.

Dihydroxyltelluroresorcin bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in Säuren und Alkalien löslich ist.

Da die Unlöslichkeit des Dichlortelluroresorzin Schwierigkeiten bereitet, kann man dasselbe in diese Hydroxylverbindung überführen und aus dieser durch Salzsäure wieder das reine Chlorid erhalten.

C. Tellurtetrachlorid und Naphtole.

Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf α- und β-Naphtol wurden in allen Fällen harzige Massen erhalten, aus denen keine krystallinische Verbindung isoliert werden konnte. Die Massen waren durch reduziertes Tellur schwarz gefärbt.

Wiederholte Versuche, welche unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, ergaben kein anderes Resultat.

IV.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf einige Ketone.

Loth[1] fand, dass Aceton und Acetophenon von Thionylchlorid heftig angegriffen werden und bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Aceton unter Entweichen von Salzsäure und Schwefeldioxyd das Aceton zu Mesityloxyd kondensiert wird, ohne charakteristische Schwefelverbindungen zu bilden.

Kunckell liess Selentetrachlorid auf Aceton und Acetophenon wirken und erhielt charakteristische selenhaltige Verbindungen, welche als Dichlorselenoketone beschrieben wurden. Tellurtetrachlorid wirkt auf Aceton ähnlich ein, wie das Thionylchlorid, während es mit den gemischten Ketonen charakteristische tellurhaltige Verbindungen eingeht.

A. Tellurtetrachlorid und Aceton.

Zwei Moleküle Aceton wurden mit einem Molekül Tellurtetrachlorid versetzt und als Verdünnungsmittel Äther, Benzol oder Chloroform angewandt.

Bei der Einwirkung der beiden unverdünnten Agentien trat Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure ein, gleichzeitig färbte sich die Lösung braun, bis sie schliesslich schwarz wurde. Eine Einschränkung der Einwirkung durch Abkühlen vermochte nicht, dieselbe in der gewünschten Weise zu mässigen.

Lässt man Tellurtetrachlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Äther, Benzol oder Chloroform auf Aceton einwirken, so tritt in der Kälte zuerst keine wahrnehmbare Reaktion ein. Später färbt sich die Lösung braun und es tritt Reduktion des Tellurtetrachlorids zu metallischem Tellur ein. Trotzdem ich die Körper unter wechselnden Bedingungen auf einander einwirken liess, gelang es nicht,

[1] Dissertation, Rostock 1894.

eine Verbindung darzustellen, wie sie Kunckell analog aus Selentetrachlorid und Aceton erhalten hatte. In allen Fällen resultierte nach 1—2tägigem Stehen im evakuierten Exsikkator eine braune bis schwarze Masse, welche einen aromatischen Geruch zeigte. Es war jedenfalls eine Kondensation des Acetons eingetreten. Der an Pfeffermünz erinnernde Geruch liess auf Mesityloxyd schliessen, welches bekanntlich aus zwei Molekülen Aceton durch Austritt von Wasser entsteht.

$$2\,CH_3COCH_3 - H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array} = CH - CO - CH_3.$$

Es wirkt hier also Tellurtetrachlorid Wasser entziehend und vermittelt dadurch die Kondensation.

Versuche, aus den resultierenden schmierigen Massen Krystalle zu erhalten, blieben erfolglos.

B. Tellurtetrachlorid und Acetophenon.

Dichlortelluroacetophenon.

$$Te < \begin{array}{l} Cl_2 \\ (C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH_2)_2. \end{array}$$

Giebt man zu zwei Molekülen mit wasserfreiem Äther verdünntem Acetophenon ein Molekül Tellurtetrachlorid, so tritt in der Kälte nur schwache Reaktion ein. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade kann diese unterstützt werden. Da hierbei leicht eine Reduktion des Tellurtetrachlorides eintritt, so ist Vorsicht beim Erwärmen geboten. Nachdem man den Äther mit Hülfe der Saugpumpe entfernt hat, bleibt eine schwach grün gefärbte krystallinische Masse zurück, die auf Thonplatten getrocknet und mit Äther abgespült wird. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure lässt sich auch durch Verdampfen des mehrmals erneuten Äthers entfernen. Durch Umkrystalisieren aus Chloroform wird Dichlortelluroacetophenon in schneeweissen reinen Krystallen gewonnen.

Analysen:

0,1723 g Substanz gaben 0,1144 g Chlorsilber, entsprechend 0,0283 g oder 16,42 % Chlor.

Mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,1802 g Substanz 0,2887 g Kohlensäure und 0,0563 g Wasser, entsprechend 43,69 % Kohlenstoff und 3,47 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% Cl 16,24,	16,42,
% C 43,94,	43,69,
% H 3,21.	3,47.

Dichlortelluroacetophenon bildet weisse feine Nadeln, welche unlöslich in Äther, Benzol und Alkohol sind. In Chloroform sind sie leicht löslich, von Säuren und Alkalien werden sie ohne Rückstand aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 186—187 °.

Dihydroxyltelluroacetophenon.

$$Te<^{(OH)_2}_{(C_6H_5 . CO . CH_2)_2}.$$

Diese Verbindung kann auf demselben Wege gewonnen werden, wie die analoge Verbindung der Phenoläther. Jedoch zeigte sich, dass durch die Lösung von Dichlortelluroacetophenon in Natronlauge leicht eine Zersetzung eintrat, wodurch die Reinheit der abgeschiedenen Hydroxylverbindung beeinträchtigt wurde.

Analysen:

0,1713 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2599 g Kohlensäure und 0,0572 g Wasser, entsprechend 41,38 % Kohlenstoff und 3,71 % Wasserstoff.

0,1241 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,1923 g Kohlensäure und 0,0388 g Wasser, entsprechend 42,26 % Kohlenstoff und 3,47 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% C 48,00,	41,38,	42,26,
% H 4,00.	3,71.	3,47.

Die Verbindung war demnach durch etwas tellurige Säure verunreinigt.

Bei Anwendung von feuchtem Silberoxyd wurden bessere Resultate erzielt.

Analysen:

0,1603 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2477 g Kohlensäure und 0.06085 g Wasser, welches 47,82 % Kohlenstoff und 4.21 % Wasserstoff entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
% C 48,00,	47,82,
% H 4,00.	4,21.

Dihydroxyltelluroacetophenon bildet ein weisses amorphes Pulver, welches in Säuren und alkalischen Laugen löslich ist. Beim Behandeln mit Salzsäure geht es in das Dichlorid über. Man erhält auf diese Weise wohlausgebildete Krystalle, welche nach dem Abwaschen mit wasserfreiem Äther einen Schmelzpunkt von 186—187° zeigen. Diese sind in Äther, Benzol u. s. w. unlöslich.

C. Tellurtetrachlorid und Paraanisylmethylketon.

Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon.

$$Te\begin{pmatrix}Cl_2\\ C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ CO.CH_3\end{matrix}\end{pmatrix}_2.$$

P-Anisylmethylketon wurde nach den Angaben von Gattermann[1] durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei 38—39° schmilzt und leicht löslich ist in Alkohol, Äther und Cloroform. Schon bei der Darstellung des

[1] Berichte d. D. Chem. G. XXIII, 1199.

Dichlortelluroacetophenons hatte ich die Bemerkung gemacht, dass eine gute Ausbeute erhalten wurde, wenn ich Tellurtetrachlorid und Acetophenon in ätherischer Lösung einige Tage sich selbst überliess. Aus dieser Lösung krystallisierten nadelförmige Krystalle aus, welche bald die ganze Gefässwandung bedeckten. Dieselben wurden mit Äther abgewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert.

Die Lösung von einem Molekül Tellurtetrachlorid und zwei Molekülen Anisylmethylketon wird daher in mit Chlorkalciumröhren verschlossenen Reagenzgläsern beiseite gestellt. Auf diese Weise werden Krystalle erhalten, die nach dem Abspülen mit Äther aus Chloroform zweimal umkrystallisiert, das reine Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon darstellen.

Analysen:

0,2614 g Substanz gaben 0,1516 g Chlorsilber, entsprechend 0,0371 g oder 14,21 % Chlor. Mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,1160 g Substanz 0,1838 g Kohlensäure und 0,0358 g Wasser, welches auf Hundert berechnet 43,39 Kohlenstoff und 3,73 Wasserstoff ausmacht.

Berechnet:		Gefunden:
% C	43,63,	43,39,
% H	3,63,	3,73,
% Cl	14,14.	14,21.

Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon bildet rein weisse, leichte Nädelchen, welche bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform, Alkalien und Säuren. Mit Wasser gekocht geht es in die Hydroxylverbindung über, welche bei der Behandlung mit Salzsäure wieder Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon bildet.

D. Tellurtetrachlorid und p-Tolylmethylketon.

Dichlortelluro-p-Tolylmethylketon.

$$Te\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO\,CH_2\end{matrix}\right)_2Cl_2.$$

Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf p-Tolylmethylketon in ätherischer Lösung, wie die vorige, gewonnen. Man erhält unter gleichen Bedingungen Krystalle, welche zuerst mit Äther abgespült und dann aus Chloroform umkrystallisiert werden.

Analysen:

0,2034 g Substanz gaben 0,1270 g Chlorsilber, entsprechend 0,0310 g oder 15,24% Chlor.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,1682 g Substanz 0,2881 g Kohlensäure und 0,0596 g Wasser, entsprechend 42,72% Kohlenstoff und 3,94% Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% C 46,65,	46,72,
% H 3,88,	3,94,
% Cl 15,11.	15,24.

Dichlor-p-Tolylmethylketon bildet kleine weisse Nadeln, welche bei 206° schmelzen. Es löst sich in Chloroform, Alkalien und Säuren. Das Chlor ist durch Kochen mit Wasser quantitativ durch Hydroxylgruppen ersetzbar.

Um festzustellen, ob das Tellur im Dichlortelluroacetophenon an den Kohlenstoff der Methyl- oder Phenylgruppe gebunden ist, liess ich unter gleichen Bedingungen Tellurtetrachlorid auf Benzophenon einwirken. Eine bemerkbare Salzsäure-Entwickelung trat nicht ein, auch durch Erwärmen am Rückflusskühler gelang es nicht, einen dem Dichlortelluroacetophenon analogen Körper darzustellen.

Es ist daher wahrscheinlich, dass das Tellur in den Verbindungen des Tellurtetrachlorids mit obigen Ketonen an den Kohlenstoff des aliphatischen Restes gebunden ist.

Ich versuchte nun, das Dichlortelluroacetophenon zu

oxydieren. Sollte es nämlich gelingen, durch Oxydation des Dichlortelluroacetophenons eine tellurhaltige Benzolsäure zu gewinnen, so würde hiermit der Eintritt des Tellurs in die Phenylgruppe festgestellt sein. Zu diesem Zwecke oxydierte ich diese Verbindung in saurer Lösung mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganatlösung. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, wurde durch gelindes Erwärmen die Oxydation eingeleitet. Es trat dadurch ein scharfer, zu Thränen reizender Geruch auf. Durch Extraktion der Lösung mit Äther und Verdunsten desselben erhielt ich einen krystallinischen Körper, der obige Eigenschaften in besonderem Maasse besass. Durch die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde dieser Körper als Chloracetophenon

$(C_6H_5.CO.CH_2Cl$, Schmelzpunkt 58—59°)

erkannt. Es war also, wie wohl vorauszusehen war, ein Zerfall des Moleküls eingetreten.

Auch das Verhalten des Tellurtetrachlorids gegen Bromacetophenon spricht für obige Auffassung. Es zeigte sich, dass auch hier unter gleichen Bedingungen, wie beim Acetophenon und den übrigen Ketonen keine Reaktion im gewünschten Sinne eintrat. Ein längeres Stehenlassen der Lösung während mehrerer Wochen bewirkte dieselbe auch nicht.

Es ist somit nachgewiesen, dass das Tellur in den Einwirkungsprodukten des Tellurtetrachlorids auf die obigen Ketone an den Kohlenstoff der Methylgruppe gebunden ist.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That meinen aufrichtigen Dank abzustatten.